

Синтез новых сорбентов на основе дибензокраун-эфиров, химически привитых к магнитным частицам Fe@C

Ю. А. Титова,^{a,b@} О. В. Федорова,^{a,b} И. Г. Овчинникова,^a А. И. Максимовских,^a М. А. Уймин,^c Г. Л. Русинов,^{a,b} В. Н. Чарушин^{a,b}

Посвящается академику РАН Олегу Николаевичу Чупахину в связи с его 80-летним юбилеем

^aИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^cИнститут физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

@E-mail: titova@ios.uran.ru

Осуществлена химическая прививка дибензо-18-краун-6, дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 эфиров к поверхности магнитных частиц Fe@C путем формирования C-C связей через диазониевые соли аминзамещенных дибензокраун-эфиров. Показано, что при переходе от дибензокраун-эфиров к композитам Fe@C с привитым дибензокраун-эфиром процент сорбции катионов иттербия из 0.1 молярных солянокислых растворов значительно повышается от 0 до 90.9-100 %.

Ключевые слова: Дибензокраун-эфиры, иммобилизация, Fe@C, сорбция.

Synthesis of New Sorbents on the Basis of Dibenzo-crown Ethers Chemically Attached to Magnetic Particles Fe@C

Yu. A. Titova,^{a,b@} O. V. Fedorova,^{a,b} I. G. Ovchinnikova,^a A. I. Maksimovskikh,^a M. A. Uimin,^c G. L. Rusinov,^{a,b} and V. N. Charushin^{a,b}

Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences Oleg N. Chupakhin
on the occasion of his 80th Anniversary

^aPostovsky Institute of Organic Synthesis of RAS, Ural Branch, 620134 Ekaterinburg, Russia

^bDepartment of Organic Chemistry, Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russia

^cInstitute of Metal Physics of RAS, Ural Branch, 620990 Ekaterinburg, Russia

@Corresponding author E-mail: titova@ios.uran.ru

Magnetic particles Fe@C were chemically modified with dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7 and dibenzo-24-crown-8 through the C-C bond formation using diazonium salts of the corresponding crown ethers. It has been shown that the ability of Fe@C-dibenzo-crown ether composites for sorption of Yb³⁺ cations from 0.1 M hydrochloric acid solutions increased from 0 to 90.9-100 %, relative to dibenzo-crown ether.

Keywords: Dibenzo-crown ethers, immobilization, Fe@C, sorption.

Введение

Бензокраун-эфиры широко используются как селективные экстрагенты.^[1] Для повышения эффективности экстракции, которая снижается из-за частичной растворимости бензокраун-эфиров в воде, разрабатываются методы иммобилизации бензокраун-эфиров на подложку.^[2] При извлечении катионов металлов из отходов производства и техногенных месторождений особую важность приобретают бензокраун-эфиры, привитые на неорганические носители, отличающиеся высокой устойчивостью, в том числе радиационной. При этом если подложка обладает магнитными свойствами, то получаемый сорбент становится магнитоуправляемым. Описаны методы химической прививки на неорганическую подложку (металл-углерод, оксид металла и др.) замещенных ариламинов через их диазониевые соли.^[3]

В настоящей работе нами впервые осуществлена иммобилизация на поверхность магнитных частиц Fe@C дибензо-18-краун-6, дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 через их диазониевые соли.

Экспериментальная часть

В работе использовали дибензо-18-краун-6 (98 %), дибензо-21-краун-7 (98 %), дибензо-24-краун-8 (98 %), сплав Ni-Al (50:50) фирмы "Lancaster", гидразин гидрат (99 %) фирмы "Acros Organics", органические растворители (х.ч.) фирмы «Вектон». Порошки Fe@C были получены методом газофазного синтеза (gas condensation synthesis) с использованием бутана в качестве источника углерода.^[4] Средний размер ядра составлял от 5 до 20 нм, толщина углеродной оболочки около 2 нм.

Температуры плавления определяли на комбинированных столиках Boettios и не корректировались. Спектры диффузного отражения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Spectrum One" фирмы "Perkin Elmer" с помощью автоматической приставки диффузного отражения. Спектры ¹H ЯМР измеряли на спектрометре AVANCE DRX-400 фирмы "Bruker" с рабочей частотой 400 МГц.

Никель Ренея синтезировали по известной методике.^[5]

Динитродибензо-18-краун-6 (4) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). Синтез осуществляли по известной методике.^[6] T_{пл} 230 °С. Найдено: С 53.63, Н 4.85, N 6.16 %. C₂₀H₂₂N₂O₁₀ вычислено С 53.33, Н 4.89, N 6.22. ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.91-7.15 м (6H, Ar), 4.22 м (8H, Ar-OCH₂), 3.85 м (8H, O-CH₂CH₂). ИК ν см⁻¹: 3085, 2942, 2879 (C-H), 1519, 1353 (NO₂), 1257, 1130, 1047 (O-C-O), 863, 740, 617.

Диаминодибензо-18-краун-6 (7) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). К 2.0 г (44 ммоль) соединения 4 добавляли 30 мл смеси растворителей этанол-диоксан (1:2) и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (20-25 мин). Раствор фильтровали горячим и охлаждали. Выпавший осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Получали 1.58 г (87 %) смеси изомеров соединения 7, которое не нуждается в дополнительной очистке. T_{пл} 180-182 °С. Найдено: С 61.71, Н 6.62, N 7.34 %. C₂₀H₂₆N₂O₆ вычислено С 61.53, Н 6.71, N 7.18. ИК ν см⁻¹: 3480, 3370, 1641, (NH); 1250, 1140, 1060, 1050 (C-O-C). ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.39 с (4H, NH₂), 7.31-6.49 м (8H, Ar), 4.05 м (8H, Ar-OCH₂), 3.83 м (8H, O-CH₂CH₂).

Динитродибензо-21-краун-7 (5) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). Синтез осуществляли аналогично соединению 4.

T_{пл} 118 °С. Найдено: С 53.48, Н 5.30, N 5.61 %. C₂₀H₂₆N₂O₁₁ вычислено С 53.44, Н 5.26, N 5.67. ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.89-7.17 м (6H, Ar), 4.25-3.78 м (10H, O-CH₂CH₂). ИК ν см⁻¹: 3086, 2940, 2878 (C-H), 1520, 1354 (NO₂), 1257, 1129, 1046 (O-C-O), 867, 741, 614.

Диаминодибензо-21-краун-7 (8) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). К 2.0 г (40 ммоль) соединения 5 добавляли 15 мл этанола и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем медленно вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (30-35 мин). Раствор фильтровали горячим и охлаждали. Выпавший осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Получали 1.60 г (91 %) смеси изомеров соединения 8, которое не нуждается в дополнительной очистке. T_{пл} 43-46 °С. Найдено: С 60.95, Н 6.99, N 6.63 %. C₂₂H₃₀N₂O₇ вычислено С 60.83, Н 6.91, N 6.45. ИК ν см⁻¹: 3478, 3377, 1639, (NH); 1255, 1143, 1062, 1051 (C-O-C). ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.38 с (4H, NH₂), 7.39-6.42 м (6H, Ar), 4.08 м (8H, Ar-OCH₂), 3.89-3.66 м (12 H, O-CH₂CH₂).

Динитродибензо-24-краун-8 (6) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). Синтез осуществляли аналогично соединению 4 и перекристаллизовывали из изобутилового спирта. T_{пл} 96-98 °С. Найдено: С 53.39, Н 5.55, N 5.24 %. C₂₄H₃₀N₂O₁₂ вычислено С 53.43, Н 5.57, N 5.19. ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.87-7.13 м (6H, Ar), 4.20 м (8H, Ar-OCH₂), 3.80 м и 3.67 с (16H, O-CH₂CH₂). ИК ν см⁻¹: 3086, 2940, 2878 (C-H), 1523, 1359 (NO₂), 1256, 1127, 1046 (O-C-O), 860, 613.

Диаминодибензо-24-краун-8 (9) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров). К 2.0 г (37 ммоль) соединения 6 добавляли 15 мл этанола и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем медленно вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (20-25 мин). Раствор фильтровали горячим. Фильтрат упаривали до получения коричневого масла. Продукт очищали флеш-хроматографией, элюент – хлороформ. Получали 1.50 г (84 %) смеси изомеров соединения 9. T_{пл} 133-135 °С. Найдено: С 60.29, Н 7.01, N 5.98 %. C₂₄H₃₄N₂O₈ вычислено С 60.25, Н 7.11, N 5.86. ИК ν см⁻¹: 3460, 3360, 1644, (NH); 1251, 1143, 1060, 1055 (C-O-C). ¹H ЯМР ([D₆]DMSO, 363 К) δ_H м.д.: 7.43 с (4H, NH₂), 7.30-6.47 м (6H, Ar), 4.05 м (8H, Ar-OCH₂), 3.83-3.79 м (16H, O-CH₂CH₂).

Общая методика получения нанокомпозита Fe@C-дибензокраун-эфир. Для удаления непокрытого углеродной оболочкой железа навеску нанопорошка Fe@C (0.6 г) выдерживали в 15 мл раствора HCl-H₂O (1:1) в течение 1 часа. Затем порошок промывали водой (до нейтральной реакции) и этиловым спиртом. К раствору соответствующего диаминозамещенного дибензокраун-эфира 7, 8, 9 (1.4 ммоль) в 3 мл воды добавляли 2.1 мл концентрированной HCl и 4 мл водного раствора NaNO₂ (0.2 г, 2.8 ммоль) при температуре 0-5 °С. Полученный диазараствор приливали к Fe@C в растворе HCl и обрабатывали ультразвуком 30 мин. Реакционная смесь при этом нагревалась до 70 °С. Далее реакционную смесь охлаждали до 45 °С и перемешивали в течение 3 часов. Полученный нанокомпозит Fe@C-дибензокраун-эфир центрифугировали, промывали водой и этиловым спиртом до бесцветных промывных вод. Сушили до постоянного веса на воздухе.

Нанокомпозит Fe@C-дибензо-18-краун-6 (13). Данные элементного анализа см. Таблицу 2. ИК ν см⁻¹: 2915(C-H₂), 1590, 1504, 1451 (C-H, Ar), 1354, 1256, 1216, 1131, 1054 (C-O-C), 946, 744.

Нанокомпозит Fe@C-дибензо-21-краун-7 (14). Данные элементного анализа см. Таблицу 3. ИК ν см⁻¹: 2877 (C-H₂), 1591, 1503, 1450 (C-H, Ar), 1350, 1256, 1219, 1129, 1053 (C-O-C), 942, 742.

Наноккомпозит $Fe@C$ -дибензо-24-краун-8 (**15**). Данные элементного анализа см. Таблицу 3. ИК ν см⁻¹: 2923, 2868 (C-H), 1593, 1504, 1452 (C-H, Ar), 1258, 1218, 1125, 1052 (C-O-C), 948, 743.

Общая методика сорбции катионов Yb^{3+} . Сорбцию катионов иттербия твердыми (порошкообразными) краун-эфирами и композитами на их основе проводили по известной методике.^[6] Готовили 10 мл раствора содержащего 100 мг/л ионов иттербия, подкисляли соляной кислотой до концентрации 0.1 М и добавляли 100 мг сорбента. Сорбцию проводили в течение двух суток, затем раствор фильтровали и определяли содержание иттербия спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на приборе КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 5 мм.

Общая методика десорбции катионов Yb^{3+} . К 10 мл дистиллированной воды добавляли 100 мг композита с сорбированными катионами Yb^{3+} . Десорбцию проводили в течение двух суток, затем раствор фильтровали и определяли содержание иттербия спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на приборе КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 5 мм.

Обсуждение результатов

Разработаны методы ковалентного связывания молекул дибензокраун-эфиров **1-3** с наночастицами $Fe@C$. Синтезированы динитрозамещенные бензокраун-эфиры **4-6** в виде смеси 4,4' и 4,5'-изомеров.^[7] Смесь 4,4' и 4,5'-изомеров соединений **4-6** использовали для получения диаминозамещенных дибензокраун-эфиров **7-9** (Схема 1). Существующие способы получения диамино соединения **7** предусматривают разделение смеси изомеров, полученной после нитрования соединения **1** на 4,4'- и 4,5'-изомеры, которые далее очищают и гидрируют раздельно.^[8-10] Эти методики сложны и требуют большого

расхода растворителей. В связи с этим нами оптимизирован метод получения соединения **7**. Предложено смесь изомеров соединения **4** гидрировать совместно в смеси диоксан-этанол в присутствии никеля Ренея и гидразин-гидрата. Полученная таким образом смесь изомеров не нуждается в дополнительной очистке и может сразу использоваться в реакции диазотирования. Разработанная методика была применена для синтеза диаминозамещенных краун-эфиров **8, 9**, которые также были получены в виде смеси 4,4'- и 4,5'- изомеров.

Иммобилизацию диаминопроизводных дибензокраун-эфиров **7-9** осуществляли через стадию получения солей диазония **10-12** (Схема 2) и их конденсацию с углеродной оболочкой наноккомпозита $Fe@C$ путем формирования С-С связи между атомом углерода бензольного кольца краун-эфира и углеродным атомом оболочки.

Перед введением наноккомпозита в реакцию для удаления непокрытого углеродной оболочкой железа частицы $Fe@C$ обрабатывали концентрированной соляной кислотой. Потери веса при обработке соляной кислотой составили 20-25 %, при этом по данным элементного анализа соотношение Fe/C уменьшалось в 1.25 раза (Таблица 1).

Таблица 1. Потери железа при обработке частиц $Fe@C$ соляной кислотой.

Образец	Данные элементного анализа		
	C, %	H, %	Fe, %
$Fe@C$ исходный	21.61	-	72.16
$Fe@C$ обработанный HCl	25.74	-	74.26

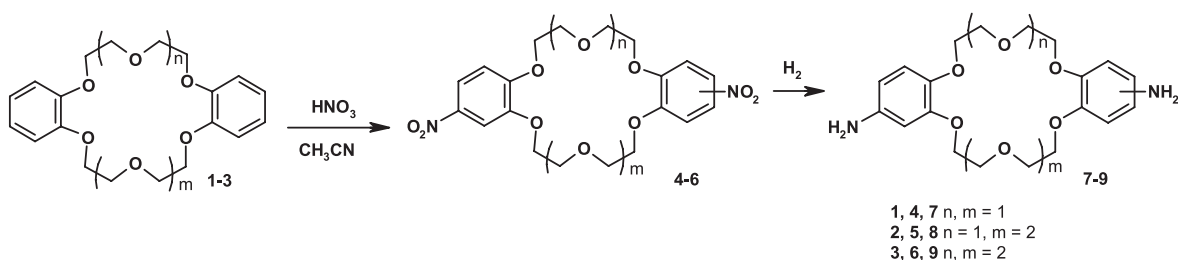


Схема 1.

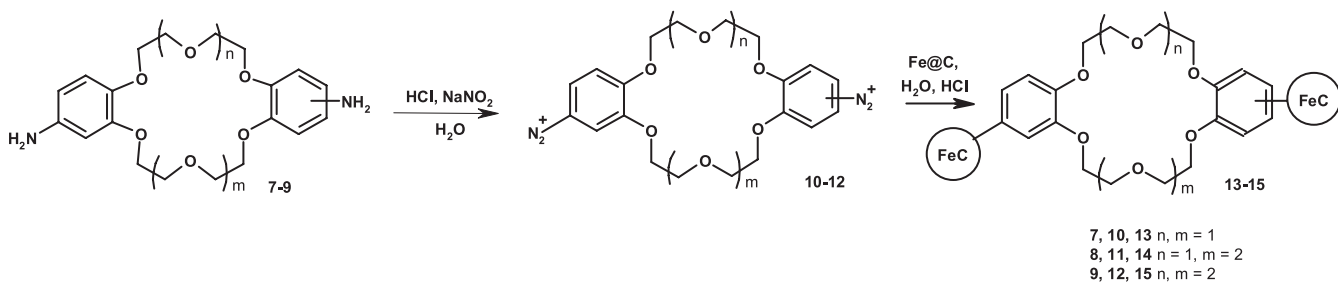


Схема 2.

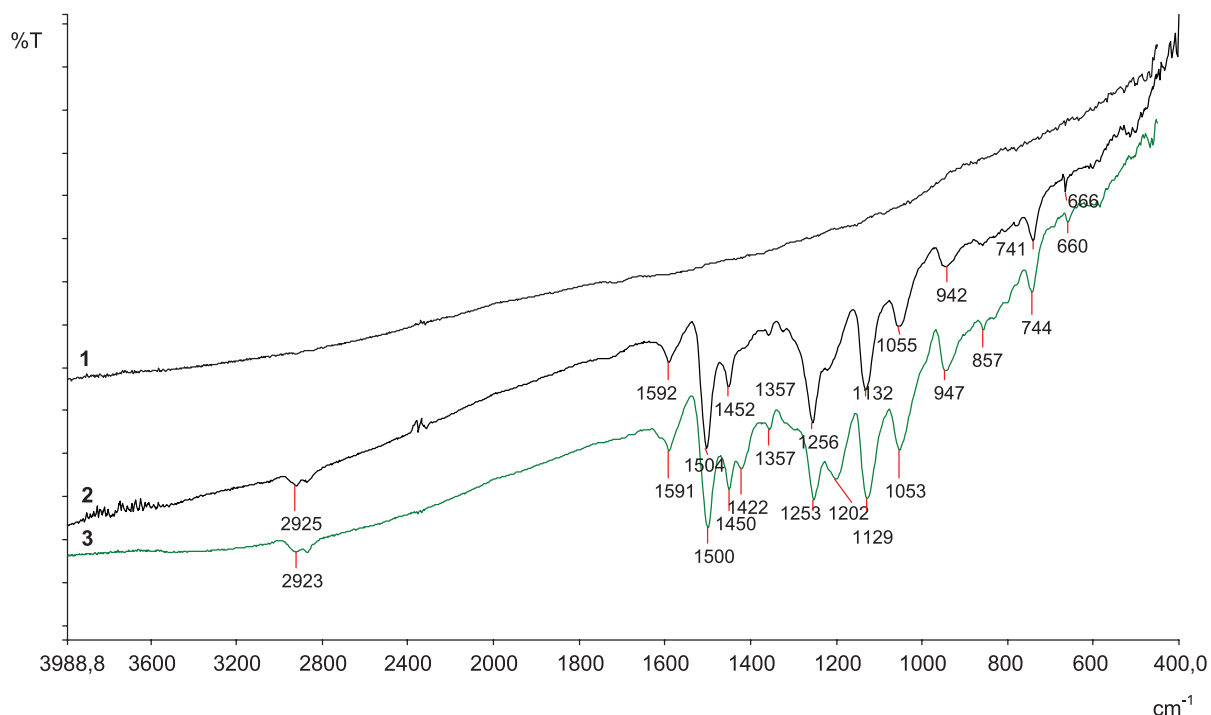


Рисунок 1. ИК-спектры **1**- исходный Fe@C; **2** - дибензо-18-краун-6, привитый на Fe@C (композит **13**); **3**- дибензо-18-краун-6 (соединение **1**).

Оптимизация стадии конденсации соли диазония с углеродной оболочкой нанокompозита была проведена на примере синтеза композита **13** из диаминозамещенного краун-эфира **7**. Проведение данной стадии при нагревании позволило получить образец с содержанием дибензо-18-краун-6 **1** 21 %. Обработка реакционной массы ультразвуком позволила увеличить степень иммобилизации соединения **1** в 2 раза. Стоит отметить, что при облучении ультразвуком реакционная масса разогревалась до 70 °С. Иммобилизация соединения **1** на поверхности частиц Fe@C подтверждена методами ИК-спектроскопии (Рисунок 1) и элементного анализа (Таблица 2).

Известно, что краун-эфиры способны выступать в качестве лигандов, образуя комплексы как с катионами металлов, так и с малыми органическими молекулами. Для исключения возможности встраивания amino- или диазо-групп соединений **7** или **10** во внутримолекулярную полость соседних молекул, стадия иммобилизации была проведена в присутствии хлорида калия. Предполагалось, что ионы калия займут внутримолекулярную

полость краун-эфиров, предотвратив при этом образование нежелательных комплексов. Однако использование хлорида калия в сочетании с ультразвуком привело к снижению степени иммобилизации дибензо-18-краун-6 (Таблица 2, эксперимент 4).

Таким образом, наибольшей степени иммобилизации дибензо-18-краун-6 на поверхность нанокompозита Fe@C удалось достичь при проведении стадии конденсации диазосоединения **10** с наночастицами Fe@C в условиях ультразвукового облучения (Таблица 2, эксперимент 3). Разработанная методика была применена для модификации наноразмерного Fe@C следующими дибензокраун-эфирами: дибензо-24-краун-8 (**2**) и дибензо-21-краун-7 (**3**). Были получены композиты **14** и **15** с содержанием дибензокраун-эфиров 0.42 и 0.82 ммоль/г соответственно.

Исследована сорбция катионов иттербия композитами **13-15** из 0.1 М растворов HCl и отмечена практически количественная сорбция катионов иттербия (Таблица 4). Изучение сорбции катионов иттербия порошкообразными краун-эфирами^[6] в указанных

Таблица 2. Количество дибензо-18-краун-6, иммобилизованного на поверхность частиц Fe@C в зависимости от условий.

	Условия реакции	Данные элементного анализа*			Содержание краун-эфира 1 , %	Содержание краун-эфира 1 , ммоль/г
		C, %	H, %	Fe, %		
1	исходный Fe@C	25.74	-	74.26	-	-
2	нагревание	34.47	2.15	53.43	21	0.58
3	ультразвук	43.73	3.47	35.42	45	1.25
4	ультразвук в присутствии KCl	35.46	1.92	48.20	26	0.72

* В образцах азот отсутствует.

Таблица 3. Количество дибензокраун-эфиров **2** и **3**, иммобилизованных на поверхность частиц Fe@C.

	Соединение	Данные элементного анализа*			Содержание краун-эфира 2 , %	Содержание краун-эфира 3 , ммоль/г
		C, %	H, %	Fe, %		
1	Композит 14	30.87	1.38	60.13	19	0.42
2	Композит 15	35.53	2.18	50.14	33	0.82

* В образцах азот отсутствует.

условиях показало полное отсутствие сорбции катионов иттербия. Следовательно, включение дибензо-краун-эфиров в структуру Fe@C, позволило получить эффективные сорбенты иттербия для его извлечения из слабых кислотных растворов. Полученные результаты можно объяснить различной доступностью молекул краун-эфира в порошкообразном состоянии и на поверхности композита Fe@C-дибензокраун-эфир. Следует отметить легкость процесса десорбции катионов иттербия с сорбента. Отмывка композита дистиллированной водой позволила десорбировать 97 % катионов иттербия.

Таблица 4. Процент сорбции катионов иттербия из 0.1 М растворов HCl композитами Fe@C-дибензокраун-эфир, исходными дибензокраун-эфирами и Fe@C.

Сорбент		Процент сорбции Yb ³⁺
	немодифицированный Fe@C	0
1	Дибензо-18-краун-6	0
2	Дибензо-21-краун-7	0
3	Дибензо-24-краун-8	0
13	Fe@C-Дибензо-18-краун-6	100
14	Fe@C-Дибензо-21-краун-7	90.9
15	Fe@C-Дибензо-24-краун-8	100

Заключение

Путем формирования ковалентных C-C связей осуществлена химическая прививка дибензокраун-эфиров к поверхности магнитных частиц Fe@C. Показано, что сорбционная способность полученных компо-

зитов в отношении катионов иттербия из слабых кислотных растворов составляет 90.9-100 %.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-3656.2014.3).

Список литературы

References

1. Nesterov S.V. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 769-782.
2. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271-239.
3. Grass R.N., Athanassiou E.K., Stark W.J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 4909-4912.
4. Tsurin V.A., Yermakov A.E., Uimin M.A., Mysic A.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Maikov V.V. *Fizika Tverdogo Tela* **2014**, 56(2), 287-300 (in Russ.).
5. Bartoshevich R., Mechnikovska-Stoliarchik V., Opshondek B. *Methods of Reduction of Organic Compounds*. Moscow: I.-L., **1960**. 406 p. (in Russ.) [Бартошевич Р., Мечниковская-Столярчик В., Опшондек Б. *Методы восстановления органических соединений*. М.: ИИЛ, **1960**. 406 с.].
6. Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladys S.M., Kotlyar S.A. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 114-120.
7. Kalishevich V.S., Gren' A.I., Timofeev O.C. Patent USSR № 1198075, **1985** (in Russ.).
8. Feigenbaum W.M., Michel R.H. *J. Polym. Sci., Part A-1, Polym. Chem.* **1977**, 9(3), 817-820.
9. Shchori E., Jagur-Grodzinski J., Sporer M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3842-3846.
10. Reichmann B., Ebhard K.-B., Umland F. *Z. Naturforsch.* **1984**, 39B(4), 542-543.

Received 03.04.2014

Accepted 14.04.2014